Dr. Willy Dahse.

Über einige Derivate des Resacetophenons.

FREIBURG (SCHWEIZ)
ST. PAULUS-DRUCKEREI

1908

Über
einige Derivate des Resacetophenons.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Willy Dahse

aus Berlin.

ACAD. LIBRARY BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1908

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Dissertation wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin während des Wintersemesters 1906—1907, Sommersemesters 1907 und Wintersemesters 1907—1908 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Liebermann ausgeführt.

Für die wohlwollende Anregung und für die freundliche Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas spreche ich meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Aufrichtigen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für das große Interesse, das er meinen Studien und meiner Arbeit entgegenbrachte.

Auch dem Assistenten Herrn Dr. Lindenbaum danke ich herzlichst für seine wertvollen Ratschläge.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0005

THEORETISCHER TEIL.

Grundlegende Arbeiten über das von Nencki und Sieber[1] im Jahre 1881 zuerst beschriebene Resacetophenon sind außer von diesen Forschern von Wechsler[2], Gregor[3], Segalle[4], v. Kostanecki[5] und Friedländer[6] veröffentlicht worden.

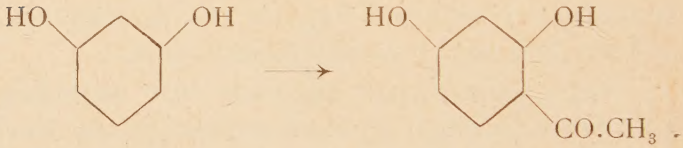
Nicht uninteressant gestaltete sich neuerdings das weitere Studium des Resacetophenons aus Anlaß der Untersuchungen Liebermanns[7] über Claisens[8] Xantophan- und Glaukophansäure, bei denen Liebermann das Resacetophenon und dessen Carbonsäureester als Spaltprodukte erhielt, die für die Aufklärung der Konstitution der Xantophan- und Glaukophansäure von großer Wichtigkeit sind.

[1] Journal f. prakt. Chemie [2], **23**, 147, 537; Ber. **27**, 2732.
[2] Monatsh. f. Chemie **15**, 239.
[3] Monatsh. f. Chemie **15**, 437.
[4] Monatsh. f. Chemie **17**, 314.
[5] Ber. **28**, 2305; **29**, 1887.
[6] Ber. **29**, 1754.
[7] Ber. **39**, 2071 ff; Ber. **40**, 3570, 3586.
[8] Annal. **297**, 49.

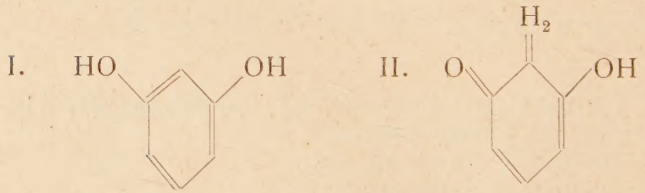
An diese Untersuchungen anschließend, veranlaßte mich Herr Geheimrat Prof. Dr. Liebermann, ein weitergehendes Studium des Resacetophenons, namentlich mit Bezug auf zu erwartende Ringbildungen desselben, vorzunehmen.

Konstitution des Resacetophenons.

Hinsichtlich seiner Konstitution leitet sich das Resacetophenon vom Resorcin, aus dem es durch Einwirkung von Eisessig unter Anwendung von Chlorzink als wasserentziehendem Mittel gewonnen wird, in folgender Weise ab[1]:

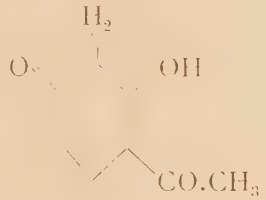


Die Unmöglichkeit indessen, ein Diacetylderivat zu isolieren, führte Wechsler[2] zu der Annahme, das Resacetophenon nicht von der allgemein gültigen Formel des Resorcins (I),



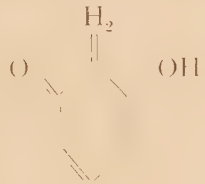
[1] Ber. **24**, 2459.
[2] Monatsh. f. Chemie **15**, 247.

sondern von seiner tautomeren Formel (II) ableiten und ihm die Formel

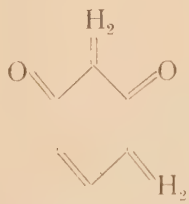


zuschreiben zu müssen.

In ihren ausführlichen Arbeiten über « Bindungswechsel bei Phenolen » konnten Herzig und Zeisel[1] nämlich bei der Alkylierung des Resorcins ein Triäthyl- und ein Tetraäthylresorcin neben dem normalen Diäthyläther isolieren, was durch eine Umlagerung des Resorcins zu einem Ketophenol



und weiter zu einem Diketon

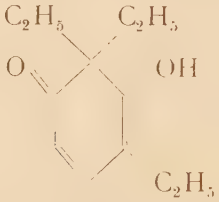


[1] Monatsh. f. Chemie **11**, 295 ff.

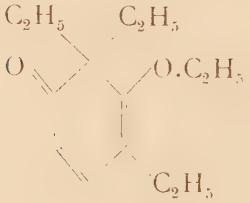
oder in anderer Ausdrucksweise zu einem sekundär-tertiären und sekundären Resorcin erklärt wird.

Diese Auffassung bedingt die Annahme folgender Konstitutionsformeln für die alkylierten Resorcine:

Diaethylresorcin (normale bitertiäre Form).



Triaethylresorcin (sek.- tertiäre Form).



Tetraaethylresorcin (sek.- tertiäre Form).

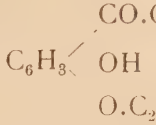
Analoge Verhältnisse zeigten sich bei der Alkylierung des Resacetophenons.

Während Herzig und Zeisel Abkömmlinge mit vier Alkylgruppen beim Resorcin beobachten konnten, traten indessen bei der Einwirkung von Äthyl- bezw.

Methyljodid auf Resacetophenon nicht mehr als zwei Alkyle in Reaktion.

Als erster beschäftigte sich Wechsler[1] mit dem Studium der Einwirkung von Äthyljodid auf Resacetophenonkalium und erhielt eine Verbindung, die zwei Alkyle als Äthoxylgruppen enthielt und auch in den Eigenschaften einem normal zusammengesetzten Diaethyläther des Resacetophenons entsprach :

Gregor[2] wiederholte später die von Wechsler beschriebenen Versuche und richtete sein Hauptaugenmerk auf etwaige bei der Äthylierung entstandene Nebenprodukte, wobei er neben dem von Wechsler beschriebenen, in Wasser und Kalilauge unlöslichen Diaethylresacetophenon ein in Kalilauge lösliches Produkt isolierte, das ein Monoaethylresacetophenon darstellte :



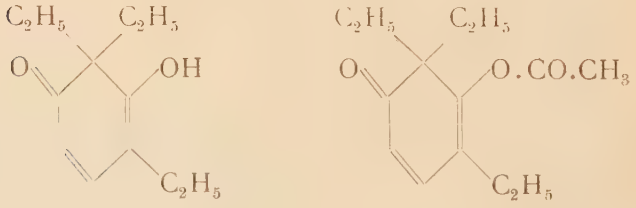
Bei der unter den gleichen Verhältnissen mit Methyljodid vollzogenen Reaktion fand der gleiche Forscher außer einem Mono- und Dimethyläther noch ein Dimethylresacetophenon, bei welchem eine

[1] Monatsh. f. Chemie **15,** 244.
[2] Monatsh. f. Chemie **15,** 438.

Methylgruppe sich direkt an den Kern gelagert hatte und das somit als Abkömmling eines sekundär-tertiären Resorcins zu betrachten war.

Ähnlichen wie den bei der Äthylierung und Methylierung beobachteten Umlagerungen scheint das Resacetophenon auch bei der Acetylierung unterworfen zu sein. Im Einklang mit Wechsler[1] gelanges mir in keinem Fall, ein Diacetylresacetophenon zu gewinnen, während sich eine völlige Acetylierung des zweimal gebromten Resacetophenons leicht und ohne Mühe vollzog. Spricht also die stete Bildung eines Monoacetylresacetophenons zu Gunsten der Annahme einer sekundär-tertiären Form des Resacetophenons, so muß die Bildung des Diacetyldibromresacetophenons als ein Beweis für das Vorhandensein einer normalen Form beim Dibromderivat gelten.

Daß der von Wechsler[2] erhobene Einwand «die Desmotropie der Phenole komme nur in alkalischer Lösung zur Geltung», einer gewissen Einschränkung bedarf, bewies die von Herzig und Zeisel[3] erfolgreich ausgeführte Acetylierung des sekundär-tertiären Triaethylresorcins,



[1] l. c.
[2] Monatsh. f. Chemie **15**, 248.
[3] Monatsh. f. Chemie **11**, 265 ff.

wobei trotz der Entstehung der Acetylverbindung in stark saurer Lösung die auf Wechslers Annahme hin zu erwartende Umlagerung in die normale Form nicht stattgefunden hatte.

Das eigenartige, sich schon in der Bildung eines Diacetylderivates dokumentierende Verhalten des Dibromresacetophenons gegenüber dem Resacetophenon veranlaßte mich im weiteren Verlauf meiner Arbeit, ihm meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, umsomehr, als Aufklärung über die Konstitution des halogenierten Resacetophenons bisher ohne Erfolg angestrebt worden war [1].

Konstitution des Dibromresacetophenons.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit näher beschriebenen Dibromresacetophenon kamen für die Stellung der beiden Bromatome folgende Möglichkeiten in Betracht:

I. $C_6H_3(OH)_2 . CO.CHBr_2$.

II. $C_6H_2Br(OH)_2 . CO.CH_2Br$.

III. $C_6HBr_2(OH)_2 . CO.CH_3$.

Behufs Entscheidung zwischen diesen drei Formeln studierte ich zunächst das Verhalten des Dibromresacetophenons gegenüber Aldehyden. Meine Versuche führten zu Kondensationsprodukten, bei denen zwei Wasserstoffatome der $CO.CH_3$-Gruppe mit

[1] Monatsh. f. Chemie **17**, 314.

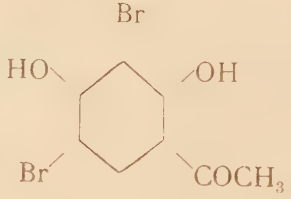
dem Sauerstoff des Aldehyds unter Bildung eines ungesättigten Ketons zusammentraten.

Durch dieses Ergebnis wurde die erste Annahme, der zufolge beide Bromatome in die $CO.CH_3$-Gruppe getreten waren, ohne weiteres hinfällig.

Alkoholischem Kali sowie essigsaurem Silber gegenüber verhielt sich das Dibromresacetophenon völlig indifferent. Selbst durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß fand keine Abspaltung von Brom statt; in allen Fällen wurde das Dibromresacetophenon unverändert wieder gewonnen.

Diese negativen Versuche entschieden einerseits zu Gunsten der Annahme, daß beide Bromatome in den Kern getreten waren; andererseits ergab sich aus der erfolglosen Behandlung mit Ätzalkalien, daß die beiden Bromatome höchst wahrscheinlich in der Metastellung zur $CO.CH_3$-Gruppe stehen; denn nur diese Stellung verleiht negativen Atomen bezw. Atomgruppen eine besondere Festigkeit, während bei der Ortho- und Parastellung zu einander erfahrungsgemäß ein Austausch eines negativen Atoms bezw. einer Atomgruppe durch basische Reste (wie OH, NH_2, $C_6H_5 . NH$) herbeigeführt werden kann.

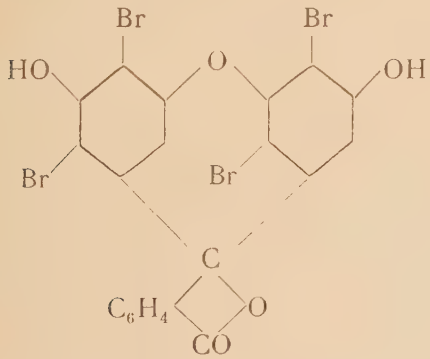
Den Beweis, daß das Halogen im Dibromresacetophenon die Metastellung zur Seitenkette tatsächlich einnimmt,



habe ich übrigens dadurch erbracht, daß ich das Dibromresacetophenon acetylierte und das gewonnene Diacetylprodukt der Oxydation mit Chromsäureanhydrid unterwarf.

Ich erhielt auf diesem Wege eine Dibromdioxybenzoesäure, welche sich mit der von Zehenter[1] sowie von Richard Meyer und Conzetti[2] aus β-Resorcylsäure durch Bromieren zuerst dargestellten, in ihrer Konstitution als 3.5-Dibrom-2.4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure erkannten Verbindung als identisch erwies. Meyer und Conzetti fanden, daß durch anhaltendes Kochen mit Wasser CO_2 abgespalten wird und die Dibrom-β-Resorcylsäure in ein Dibromresorcin übergeht, welches bereits von v. Hofmann und v. Baeyer erhalten worden war.

Da das so erhaltene Dibromresorcin zu Eosin kondensiert werden konnte,



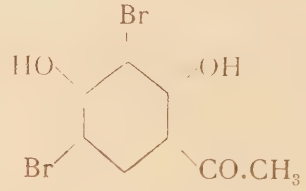
$+ 2\,H_2O$,

so mußte auch den beiden Bromatomen in der oben

[1] Monatsh. f. Chemie **2**, 475.
[2] Ber. **32**, 2106.

erwähnten Dibromdioxybenzoesäure die Metastellung zukommen.

Hiermit ist zugleich erwiesen, daß auch im Dibromresacetophenon beide Bromatome in der Metastellung zur $CO.CH_3$-Gruppe in den Kern getreten sind,



wie auch nach den allgemein gültigen Substitutionsgesetzen zu erwarten stand.

Verhalten des Dibromresacetophenons gegen Salpetersäure.

Bei der Behandlung des Dibromresacetophenons mit Salpetersäure trat je nach den Bedingungen, unter denen man die Reaktion sich vollziehen ließ, eine Oxydation der Seitenkette zur Carboxylgruppe (beim Arbeiten in der Wärme) und eine Substitution des letzten noch am Kern befindlichen H-Atoms durch eine Nitrogruppe ein; gleichzeitig wurde das eine Bromatom durch eine zweite Nitrogruppe ersetzt, sodaß also eine Dinitrobromdioxybenzoesäure entstand, die bislang noch nicht dargestellt worden war.

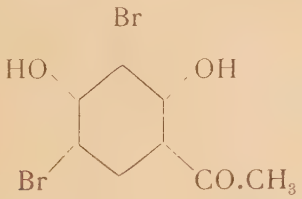
Trug man indessen während des Verlaufs der Reaktion für Kühlung Sorge, so fand zwar ebenfalls eine Eliminierung des Bromatoms unter Eintritt einer NO_2-Gruppe und der Ersatz des am Kern noch freien Wasserstoffs durch eine zweite Nitrogruppe statt,

eine Oxydation der Seitenkette zur Carboxylgruppe trat unter diesen Verhältnissen dagegen nicht ein.

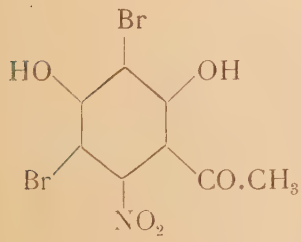
$$C_6HBr_2(OH)_2 . CO . CH_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow$$
$$C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 . CO . CH_3 \quad .$$

Man erhält in diesem Fall ein Dinitrobromresacetophenon, das seine Ketonnatur völlig bewahrt hat, wie die glatte Bildung des Phenylhydrazons, des Hydrazons und des Dinitrobromdioxybenzalmethylazins (vergl. experim. Teil, Seite 58 ff.) zeigte.

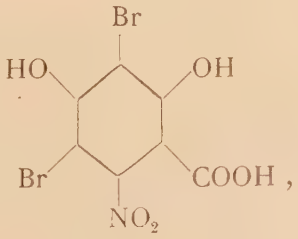
Der hier kurz wiedergegebene Vorgang beweist, daß die Salpetersäure im vorliegenden Fall sowohl nitrierende wie — beim Verlauf der Reaktion in der Hitze — oxydierende Wirkung besitzt; vermutlich bildet sich aus dem Dibromresacetophenon



zunächst intermediär ein Nitrodibromresacetophenon bezw. eine Nitrodibromdioxybenzoesäure,



bezw.

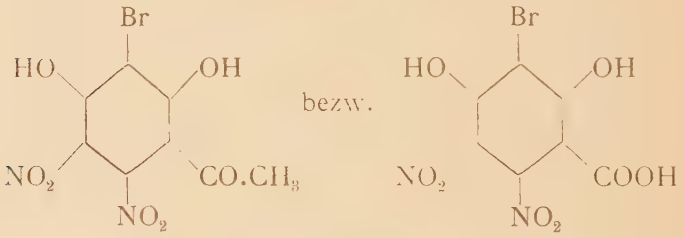


,

bei denen eine Nitrogruppe und ein Bromatom — also zwei negative Gruppen — in Orthostellung zu einander stehen. Durch den Eintritt der Nitrogruppe wird dem orthoständigen Halogen, wie an zahlreichen Beispielen in der Literatur gezeigt worden ist [1], eine große Beweglichkeit verliehen, und durch die weitere Einwirkung der Salpetersäure erfolgt eine Substitution des Halogens durch eine zweite Nitrogruppe, sodaß Produkte von folgender Formel

$$C_6Br(NO_2)_2.(OH)_2.CO.CH_3 \quad \text{bezw.}$$
$$C_6Br(NO_2)_2(OH)_2COOH$$

und vermutlich folgender Struktur



entstehen. Die Säurenatur der letzteren Verbindung wurde durch die Bildung des Silbersalzes und des Methylesters erwiesen.

Verhalten des Resacetophenons und seiner Abkömmlinge gegen Hydrazin.

Charakteristisches Verhalten zeigten das Resacetophenon und die von mir neu dargestellten Derivate,

[1] Ber. **9**, 1828; **11**, 1155; **9**, 622, 919.

soweit sie ihre Ketonnatur sich bewahrt hatten, dem Hydrazin gegenüber.

Die Fähigkeit, mit Hydrazin Kondensationen einzugehen, ist bekanntlich den Ketonen und Aldehyden in hohem Maße eigen; sie wirken unter Austritt von Wasser im Sinne folgender Gleichungen

$$\begin{matrix} R.CO.CH_3 \\ + NH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.C.CH_3 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} + H_2O \ .$$

bezw.

$$\begin{matrix} R.CHO \\ + NH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.CH \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} + H_2O \ .$$

auf Hydrazin ein und liefern Hydrazone.

Wiewohl zu erwarten war, daß diese allgemein gültige Reaktion auch auf das Resacetophenon und seine Derivate mit Erfolg anzuwenden wäre, so zeigte sich doch, daß die Art des für beide Komponenten angewendeten Lösungsmittels, wie auch die Arbeitsweise selbst von großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sind.

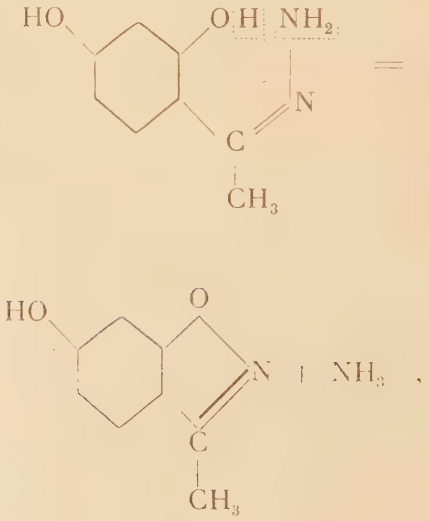
In alkoholischer Lösung vollzog sich die Bildung der Hydrazone glatt im Sinne obiger Gleichungen; ließ man aber das Hydrazon auf die essigsaure Lösung des Ketons einwirken, so resultierten Verbindungen, welche von den Hydrazonen schon im Aussehen, ganz abgesehen von dem Schmelzpunkt und ihrem chemischen Verhalten grundverschieden waren.

Einen Fingerzeig für den Verlauf der Reaktion bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel bot mir die Beobachtung, welche ich beim Trocknen des

aus alkoholischer Lösung gewonnenen Resacetophenonhydrazons machte. Bei 100° nahmen die anfangs nahezu farblosen Krystalle allmählich eine intensiv gelbe Farbe an, und auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigten sie eine merkwürdige Übereinstimmung mit dem aus Eisessiglösung erhaltenen Kondensationsprodukt.

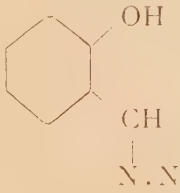
Beim Erhitzen des Resacetophenonhydrazons im Ölbad auf 150° nahm ich gleichfalls einen Umschlag der Farbe in Gelb und gleichzeitig das Entweichen einer gasförmigen Base wahr.

Diese überraschende Beobachtung legte die Vermutung nahe, daß unter dem Einfluß höherer Temperaturen eine Abspaltung von Ammoniak stattgefunden und unter Ringschluß sich ein Körper gebildet hätte,



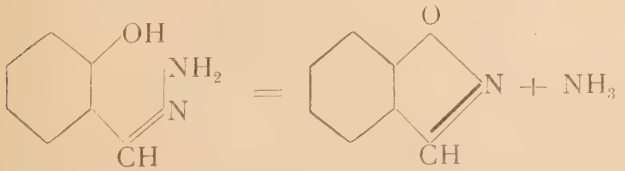
den ich als einen Vertreter der Klasse der Isoxazole ansprechen zu müssen glaubte [1].

Cajar [2] hatte indeß gefunden, daß beim Behandeln des Hydrazons vom Salizylaldehyd



mit sauren Agentien oder schon beim Erhitzen des Hydrazons auf 200° ein Kondensationsprodukt nach folgendem Schema

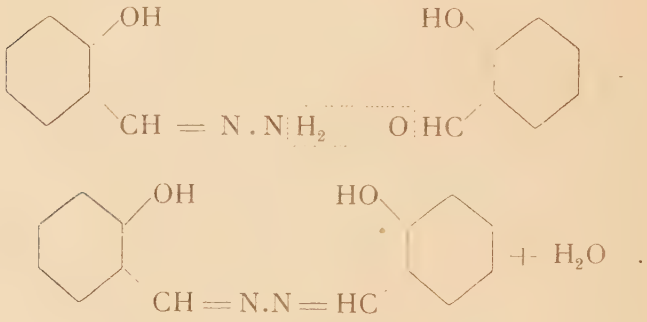
entsteht, das sich als identisch erwies mit dem Oxybenzalazin von Curtius und Jay [3]. Letzterer Körper hatte seinen Phenolcharakter völlig beibehalten; die orthoständige Hydroxylgruppe war nicht — wie es für die Bildung eines Benzisoxazols nötig gewesen wäre —



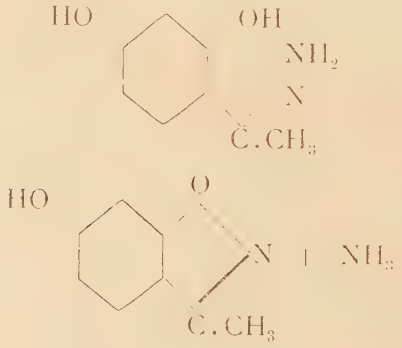
[1] Ber. **24,** 3906; **25,** 1498; **26,** 1657; **36,** 3665.
[2] Ber. **31,** 2806.
[3] Journ. f. prakt. Chemie [2] **39,** 48.

in Reaktion getreten. Das Produkt löste sich in verdünnten Alkalien mit goldgelber Farbe auf.

Die Richtigkeit der Konstitutionsformel für das Oxybenzalazin bestätigte Cajar, indem er zu einer alkoholischen Lösung von Salizylhydrazon noch weiteren Salizylaldehyd gab, wodurch nach einiger Zeit Oxybenzalazin entstand:

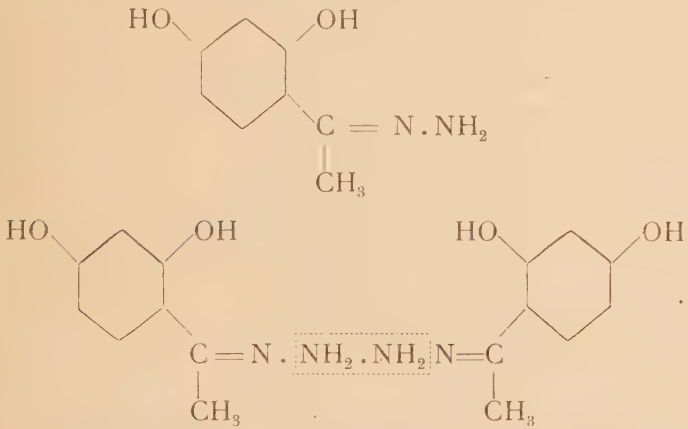


Diese Beobachtungen von Curtius und von Cajar gaben zu bedenken, ob sich bei dem Resacetophenonhydrazon und seinen Abkömmlingen durch Behandlung mit Eisessig statt des vermuteten Oxybenzmethylisoxazols



nicht ebenfalls analog dem Oxybenzalazin das Dioxybenzalmethylazin gebildet hätte.

Folgendes Schema würde die bei der Behandlung des Resacetophenonhydrazons mit sauren Agentien eintretende Reaktion veranschaulichen:



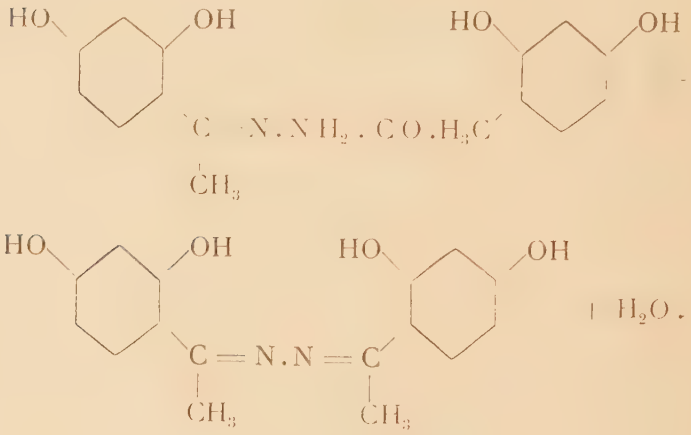
Das Entweichen einer gasförmigen Base wurde auch von Cajar [1] festgestellt; nach Curtius [2] zerfällt das abgespaltene Hydrazin bei der hohen Temperatur wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2 .$$

Um die Frage, nach welcher Richtung die Einwirkung des Hydrazins auf das Resacetophenon verläuft, einwandsfrei aufzuklären, erhitzte ich nach Cajar eine alkoholische Lösung des Resacetophenonhydrazons mit weiterem Resacetophenon unter Rückfluß längere Zeit zum Sieden, und allmählich schied

[1] Hermann Cajar, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1897.
[2] Journ. f. prakt. Chemie **50**, 275.

sich ein gelbes schwerlösliches Produkt aus, welches sich mit dem aus Eisessiglösung erhaltenen als identisch erwies:

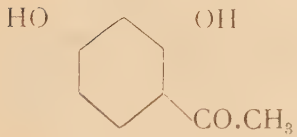


Elementaranalysen hätten über die Frage nach dem Verlauf der Reaktion keinen Aufschluß zu geben vermocht, da die prozentische Zusammensetzung des Dioxybenzalmethylazins – $C_{16}H_{16}N_2O_4$ — nahezu die gleiche ist wie die des Oxybenzmethylisoxazols — $C_8H_7NO_2$. Abgesehen von der Differenz im Wasserstoff, die wenig über 0,5 Prozent beträgt, bewegen sich die Unterschiede im übrigen Prozentgehalt im Rahmen der zulässigen Fehlergrenzen.

Allein der oben geführte Konstitutionsbeweis genügt vollkommen, um erneut die Beobachtungen von Curtius zu bestätigen, daß im Hydrazin beide Aminogruppen gleichen Charakter und gleiche Reaktionsfähigkeit besitzen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Resacetophenon,

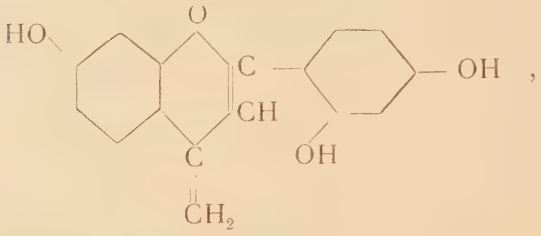


Zu seiner Darstellung werden am zweckmäßigsten nach Nencki und Sieber [1] 1,5 Gewichtsteile Chlorzink in 1,5 Gewichtsteilen Eisessig in der Wärme gelöst und der Flüssigkeit 1 Gewichtsteil Resorcin zugesetzt. Das Gemisch wird im offenen Kolben auf dem Sandbad erhitzt. Bei 145-150° kommt die Flüssigkeit zum Sieden. Man entfernt die Flamme und läßt die Reaktion auf dem Sandbad sich vollenden. Nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, erstarrt die Schmelze zu einem, aus der neuen Verbindung bestehenden Krystallbrei.

Wird Resorcin mit Eisessig und Chlorzink höher als auf 150° erhitzt, so entsteht durch weitere Ein-

[1] Journal f. prakt. Chemie [2] **23**, 147.

wirkung des Chlorzinks auf das gebildete Resacetophenon ein Farbstoff, das Resateïn [1],



welches die Ursache davon ist, daß das rohe, aus der Schmelze abgeschiedene Resacetophenon rot gefärbt ist und sich in Alkalien mit violetter Farbe löst, während die alkalischen Lösungen des reinen Resacetophenons farblos sind.

Die Bildung des Resateïns als Nebenprodukt läßt sich auf ein geringes Maß beschränken, wenn man, — wie ich bei der wiederholten Darstellung beobachten konnte — wie folgt verfährt :

Man löst 1,5 Gewichtsteile Chlorzink in 1,5 Gewichtsteilen Eisessig und fügt 1 Gewichtsteil Resorcin hinzu ; inzwischen trägt man dafür Sorge, daß das Sandbad nahezu die Temperatur von 130° erreicht hat, bringt den Kolben auf das so vorgewärmte Sandbad und erhitzt kräftig, damit binnen weniger Minuten das Reaktionsgemisch die vorgeschriebene Temperatur von 145-150° erreicht. Hiernach arbeitet man weiter wie oben angegeben.

[1] Ber. **36,** 730 ; **37**, 354.

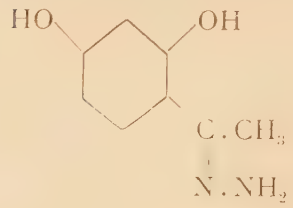
Als Ausbeute konnte ich auf diese Weise bei Anwendung von 150 g Chlorzink, 150 g Eisessig und 100 g Resorcin nach zweimaligem Umkrystallisieren 65 g reine Substanz erhalten, während die Ausbeute an reiner Substanz — wenn man die Reaktion durch allmähliches Erwärmen des Sandbades vor sich gehen läßt — erheblich geringer ist, da sich in diesem Fall in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt das Resateïn bildet.

Dieses bei der Reaktion je nach den Arbeitsbedingungen in mehr oder minder großer Menge entstehende Nebenprodukt läßt sich durch längeres Kochen mit Alkali zerstören, wobei die Lösung schmutzig braun wird.

Um daher reines Ausgangsmaterial ohne große Verluste zu erhalten, empfiehlt es sich, den gefärbten Krystallbrei in verdünnter Natronlauge zu lösen, unter Zusatz von Blutkohle 1-2 Stunden zu kochen, zu filtrieren und mit verdünnter Salzsäure zu fällen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser erhält man bei 147° schmelzende, weiße Krystalle, die einen interessanten Dimorphismus aufweisen und je nach der Konzentration der Lösung bald in Nadeln, bald in rhombischen Blättchen erhalten werden.

Durch Sublimation läßt sich das Resacetophenon in prächtigen, centimeterlangen, weißen Nadeln gewinnen.

Resacetophenonhydrazon,



5 g Resacetophenon wurden in wenigen Mengen absoluten Alkohols gelöst und in der Wärme mit 2 g Hydrazin (50 %ige Lösung) versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrazon aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vorstellt.

Die Bildung des Hydrazons erfolgte nach der Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_3 + NH_2 . NH_2 \longrightarrow C_6H_3(OH)_2C . CH_3 \,\|\, N . NH_2 + H_2O .$$

Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Äther.

Die im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Analysensubstanz ergab folgende Zahlen:

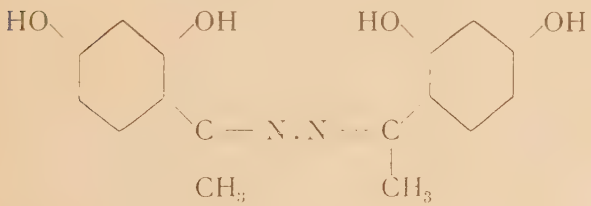
0,1784 g Substanz lieferten
0,1026 g H_2O und
0,3762 g CO_2

0,1967 g Substanz lieferten
27,7 ccm N bei
18,5° C und 772,5 mm B.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
57,83 % C	57,51 % C
6,02 % H	6,39 % H
16,86 % N	16,42 % N

Durch Erhitzen der Substanz im Schmelzpunktröhrchen färbte sie sich bei etwa 125° gelb, und der Zusammentritt zweier Moleküle des Hydrazons vollzog sich unter Bildung eines Kondensationsproduktes, das als

Dioxybenzalmethylazin



charakterisiert wurde.

Zur Analyse geeignet erhält man den Körper durch Kochen des Resacetophenonhydrazons mit Eisessig. Zunächst tritt Lösung ein; die anfangs farblose Lösung wird gelb, und während des Kochens fällt das neugebildete Kondensationsprodukt in Form schöner, gelber Nadeln aus, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert bei 307° schmelzen.

Die Bildung des Dioxybenzalmethylazins geht durch Zusammentritt zweier Moleküle des Resacetophenonhydrazons unter Abspaltung von Hydrazin vor sich.

Analysen:

0,2257 g Substanz: 0,1071 g H_2O, 0,5313 g CO_2
0,2020 g Substanz: 0,0928 g H_2O, 0,4745 g CO_2
0,1755 g Substanz: 0,0916 g H_2O, 0,4122 g CO_2
0,1552 g Substanz: 11,9 ccm N bei 19° C und 765 mm B.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
64,00 % C	64,20 % C	64,06 % C	64,05 % C
5,33 % H	5,27 % H	5,10 % H	5,79 % H
9,39 % N	8,86 % N		

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin, Aceton.

Die Gewinnung dieses Kondensationsproduktes gelingt ebenso wie die der später beschriebenen Azinderivate recht leicht, wenn man die Hydrazone selbst nicht isoliert, sondern folgendermaßen verfährt:

Man löst das Keton in Eisessig, fügt Hydrazin hinzu und kocht solange, bis sich das Kondensationsprodukt aus der Eisessiglösung als gelbe Krystallmasse ausscheidet.

Acetylierung des Resacetophenons.

Zwecks Acetylierung wurden nach der allgemeinen Methode von Liebermann und Hörmann[1] 5 g Resacetophenon mit 5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat innig verrieben, mit Essigsäureanhy-

[1] Ber. **11**, 1619.

drid vermengt und aufgekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit krystallinisch. Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, wurde unter Kühlung wenig absoluter Alkohol zur Krystallmasse gegeben und das Ganze etwa 1 Stunde sich selbst überlassen. Der Kolbeninhalt wurde alsdann mit Wasser versetzt, abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schneeweißen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 72—73°. Ausbeute: 5 g reines Acetat.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1618 g Substanz gaben
0,3662 g CO_2
0,0748 g H_2O .

0,1978 g Substanz gaben
0,4491 g CO_2
0,0945 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{10}O_4$ (Monoacetylverbdg.)	$C_{12}H_{12}O_5$ (Diacetylverbdg.)		
61,85 % C	61,91 % C	61,72 % C	61,92 % C
5,15 % H	5,08 % H	5,12 % H	5,30 % H

Das Resultat der Analyse sowie der gefundene Schmelzpunkt deuten darauf hin, daß das erhaltene Produkt mit dem bereits von Nencki[1] beschriebenen Monoacetylresacetophenon identisch ist.

[1] Journal f. prakt. Chemie [2] **23**, 147.

Nencki gelang die Darstellung auf folgendem Wege: 1 Gewichtsteil Resacetophenon wurde mit 3 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid gelöst und am Rückflußkühler während einer Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Die Monoacetylverbindung wurde hierauf durch fraktionierte Destillation gewonnen (Schmelzpunkt 72°).

Eine Wiederholung dieser Arbeitsweise bestätigte mir die Angaben Nenckis: Bei 250° gingen das überschüssige Säureanhydrid und die Säure über, die Reaktionsmasse nahm im Kolben eine harte Konsistenz und braunschwarze Farbe an, und zwischen 300 bis 305° destillierte ein gelbes Öl in die Vorlage über, das rasch erstarrte und, aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt (72-73°) wie das nach der Methode von Liebermann und Hörmann erhaltene Acetylprodukt lieferte, auch im übrigen das gleiche Verhalten zeigte.

Phenylhydrazon des Acetylresacetophenons.

Zur näheren Charakterisierung des Acetylproduktes und zum Nachweis seiner Ketonnatur wurde das Phenylhydrazon aus seinen Komponenten dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Acetylresacetophenon in wenig Alkohol gelöst und mit 1,2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer goldgelben, krystallinischen Masse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, zartgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 130° lieferte.

Die Reaktion vollzog sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)C\boxed{O}.CH_3 + NH_2.NH.C_6H_5 \quad -$$

$$C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)\underset{\underset{N.NH.C_6H_5}{\|}}{C}.CH_3 + H_2O \quad .$$

Das Produkt ist löslich in den üblichen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Aceton, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werte:

0,2064 g Substanz gaben
18,8 ccm N bei
19,5° C und 750 mm B.

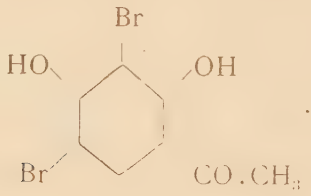
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
9,85 % N	10,20 % N.

Bromsubstitutionsprodukte des Resacetophenons.

Von Bromderivaten sind das Dibrom- bezw. Tribromresacetophenon von Wechsler [1] und Segalle [2] bereits beschrieben worden, ohne daß indessen die Frage nach der Stellung der Bromatome näher erörtert bezw. beantwortet worden wäre [3].

Als Ausgangspunkt für meine Untersuchungen wählte ich das

Dibromresacetophenon,



Zur Darstellung [4] wurden 10 g Resacetophenon in 50 %iger Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 12 g Brom in Essigsäure tropfenweise unter tüchtigem Umschütteln versetzt. Alsbald schied sich ein brauner Krystallkuchen ab, der nach Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 173-174° ergab; an der Luft nahmen sie eine rötliche Farbe an. Ausbeute: 12 g Dibromresacetophenon.

[1] Monatsh. f. Chemie **15,** 242.
[2] Monatsh. f. Chemie **17,** 314.
[3] Vgl. a. diese Abhandlung, Seite 13.
[4] Monatsh. f. Chemie **15,** 242.

Analyse :

0,1260 g Substanz gaben
0,1509 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6Br_2O_3$:	Gefunden :
51,61 % Br	51,03 % Br.

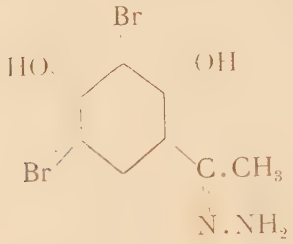
Stimmte also dieser Befund mit demjenigen Wechslers überein, so fand auch seine weitere Beobachtung, daß trotz eines größeren Überschusses an Brom immer nur zwei Atome Brom aufgenommen würden, volle Bestätigung.

In keinem Falle konnte das von Segalle[1] angeblich erhaltene Tribromderivat isoliert werden, so sehr ich auch die Arbeitsbedingungen modifizierte.

Ich ließ zu diesem Zweck auf das Resacetophenon, welches bald in Essigsäure bezw. Eisessig, bald in Chloroform gelöst war, das Brom vergleichsweise in der Wärme, wie unter Kühlung einwirken : in jedem Fall bestätigte sich der Befund Wechslers, demzufolge sich stets das Dibromderivat bildet.

[1] Monatsh. f. Chemie **17**, 314.

Dibromresacetophenonhydrazon,



3 g Dibromresacetophenon wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 0,7 g Hydrazin (50 %ige Lösung) in der Wärme versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Hydrazon aus, welches aus Alkohol in gelblich gefärbten Nadeln erhalten wird. Ausbeute 1,2 g analysenreine Substanz.

Brom- und Stickstoffbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben folgende Werte :

0,2233 g Substanz gaben
0,2569 g AgBr

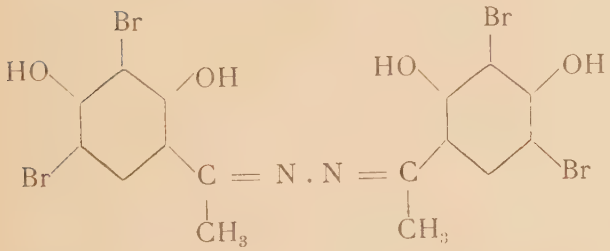
0,1746 g Substanz gaben
13,8 ccm N bei 19° und 766 mm B.

Berechnet für $C_8H_8N_2Br_2O_2$:	Gefunden :
49,38 % Br	49,08 % Br
8,61 % N	9,15 % N

Das Dibromresacetophenonhydrazon ist in den übrigen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Eisessig, Alkohol, Aceton leicht löslich.

Wird es bis auf etwa 145° im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so tritt ein Umschlag der Farbe in ein intensives Gelb ein, und das Hydrazon geht — völlig analog dem Dioxybenzalmethylazin — in das

Dibromdioxybenzalmethylazin,



über.

Glatt verläuft auch die Umwandlung beim Erhitzen des Dibromresacetophenonhydrazons mit wenig Eisessig bei Siedetemperatur; binnen weniger Minuten nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, und es scheidet sich das Kondensationsprodukt in Nadeln aus, die sich aus Nitrobenzol gut umkrystallisieren lassen; ihr Schmelzpunkt liegt über 340°.

Analysen:

0,1745 g Substanz gaben
0,2016 g CO^2
0,0306 g H_2O

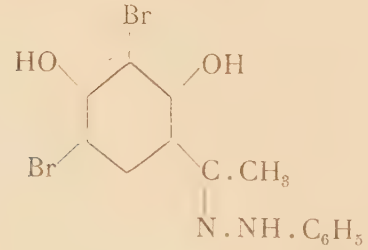
0,1178 g Substanz gaben
4,4 ccm N bei
19° und 761 mm B.

0,1764 g Substanz gaben
0,2139 g AgBr

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2Br_4O_4$:	Gefunden :
31,16 % C	31,50 % C
1,94 % H	1,94 % H
4,54 % N	4,29 % N
51,94 % Br	51,73 % Br

Außer in Ligroin und Äther ist das Kondensationsprodukt in allen üblichen Lösungsmitteln löslich.

Phenylhydrazon des Dibromresacetophenons,



Läßt man molekulare Mengen beider Komponenten in heißer alkoholischer Lösung kurze Zeit aufeinander einwirken und dampft man auf ein kleines Volumen ein, so erstarrt die Lösung krystallinisch.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man rötlich weiße Nadeln von perlmutterartigem Glanz, die bei 162° unter Zusetzung schmelzen.

Analysen :

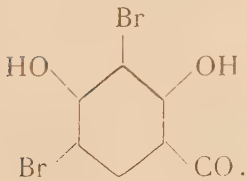
0,1617 g Substanz gaben
0,1495 g AgBr

0,2001 g Substanz gaben
0,3103 g CO_2
0,0632 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2Br_2O_2$:	Gefunden :
42,00 % C	42,29 % C
3,00 % H	3,59 % H
40,00 % Br	39,45 % Br

Das Dibromresacetophenonphenylhydrazon löst sich in den üblichen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Alkohol, Äther, Eisessig, leicht ; in Ligroin ist es unlöslich.

Kondensation von Benzaldehyd mit Dibromresacetophenon,



Molekulare Mengen von Benzaldehyd und Dibromresacetophenon wurden sorgfältig vermischt, in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und

1 Stunde lang auf dem siedendheißen Wasserbad erhitzt.

Am Boden des Rundkolbens schied sich ein zähflüssiges, rotbraunes Öl ab, das nach dem Erkalten in Wasser gegossen wurde und hierbei ziemlich feste Konsistenz annahm.

Um das rohe Kondensationsprodukt von den ihm anhaftenden Schmieren zu befreien, wäscht man es nach dem Absaugen solange mit Eisessig nach, bis die zurückbleibende Masse eine gelbe Farbe annimmt.

Das so erhaltene Produkt fällt, aus Alkohol umkrystallisiert, in kleinen, grünlichgelben Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Das Kondensationsprodukt ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_5.CHO + C_6HBr_2(OH)_2CO.CH.H_2 =$$

$$C_6H_5CH = CH.CO.C_6HBr_2(OH)_2 + H_2O .$$

Analysen:

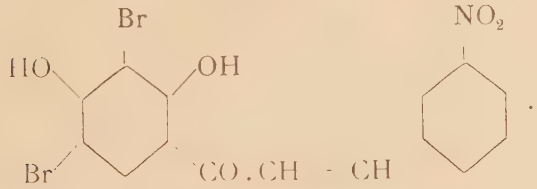
0,1946 g Substanz gaben
0,3236 g CO_2
0,0509 g H_2O

0,1802 g Substanz gaben
0,1722 g AgBr

Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_3$:	Gefunden:
45,22 % C	45,35 % C
2,51 % H	2,90 % H
40,20 % Br	40,67 % Br.

In Kalilauge sowie in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit orangegelber Farbe; auch in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, löst sich das Produkt mit Leichtigkeit.

Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit Dibromresacetophenon,



10 g Dibromresacetophenon wurden mit 5 g m-Nitrobenzaldehyd innig vermischt und in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Während etwa 1-stündigen Erhitzens auf siedendem Wasserbad färbte sich das anfangs farblose Gemisch orange- und schließlich hochrot, indem es zugleich dickflüssig wurde. Es wurde erkalten gelassen und in kaltes Wasser gegossen. Der sich hierbei abscheidende gelbbraune Brei war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus reichlichen Mengen Eisessig und nach dem Trocknen bei 90° ein gelbgrünes, krystallisches Pulver, das bei 236° unter Zusetzung schmilzt.

Weiteres Produkt läßt sich aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser gewinnen. Der Niederschlag nimmt eine rotviolette Färbung an; aus Eisessig fällt das Produkt in gelbgrünen Krystallen vom Schmelzpunkt 236°.

Die Bildung des Metanitrobenzaldibromresacetophenons ging nach folgender Gleichung vor sich :

$$C_6H_4(NO_2)CHO + C_6HBr_2(OH)_2.CO.CH_3 =$$

$$C_6H_4(NO_2)CH = CH.COC_6HBr_2(OH)_2 + H_2O .$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2015 g Substanz gaben
0,3020 g CO_2 und
0,0428 g H_2O

0,2208 g Substanz gaben
6,7 ccm N bei
19,5° und 750 mm B.

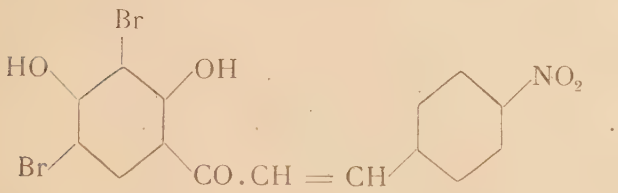
0,1717 g Substanz gaben
0,1453 g AgBr

Berechnet für $C_{15}H_9NBr_2O_3$:	Gefunden :
40,63 % C	40,87 % C
2,03 % H	2,36 % H
3,11 % N	3,43 % N
36,11 % Br	36,42 % Br.

Das Kondensationsprodukt ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol und unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit blutroter Farbe.

Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Dibromresacetophenon,



Ein inniges Gemisch von 10 g Dibromresacetophenon und 5 g p-Nitrobenzaldehyd wurde mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und der entstandene Brei auf dem siedenden Wasserbad 1 Stunde lang erhitzt. Das Gemisch färbte sich gegen Ende der Reaktion orangegelb.

Nach dem Erkalten wurde es in Wasser gegossen, der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält orangegelbe, haarfeine Nädelchen, welche bei 228° unter Zersetzung schmelzen.

Nach dem Befund der Analyse ist das neue Kondensationsprodukt wie erwartet durch Zusammentritt von 1 Molekül Dibromresacetophenon und 1 Molekül p- Nitrobenzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden :

$$C_6H_4(NO_2)CHO + C_6HBr_2(OH)_2CH_3 =$$

$$C_6H_4(NO_2)CH = CH.CO.C_6HBr_2(OH)_2 + H_2O .$$

Analysen :

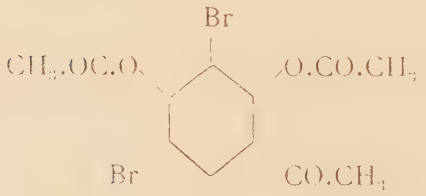
0, 1374 g Substanz gaben
0,2046 g CO_2
0,0324 g H_2O.

0,2460 g Substanz gaben
7,3 ccm N bei
21° und 764 mm B.

0,2247 g Substanz gaben
0,1883 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_9NBr_2O_5$:	Gefunden :
40,63 % C	40,61 % C
2,03 % H	2,62 % H
3,13 % N	3,39 % N
36,11 % Br	35,73 % Br.

Diacetyldibromresacetophenon,



5 g Dibromresacetophenon wurden mit 7,5 g frisch geschmolzenem essigsaurem Natron verrieben und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Der Krystallbrei wurde kurz aufgekocht; beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt krystallinisch.

Durch Zusatz von Alkohol wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid zerstört und die Krystallmasse mit Wasser versetzt.

Aus Alhokol oder Essigsäure umkrystallisiert, erhält man die neue Acetylverbindung als weiße, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 104—105°.

Den Ergebnissen der Analyse zufolge haben, im Gegensatz zum Resacetophenon, bei dem vorliegenden Dibromresacetophenon beide Hydroxylgruppen an der Reaktion teilgenommen, was für die normale Form spricht.

Das Diacetyldibromresacetophenon ist in kaustischen Alkalien unlöslich, desgleichen in Ligroin und Benzol. Löslich ist die Substanz in Alkohol, Aceton, Toluol, Xylol, Eisessig.

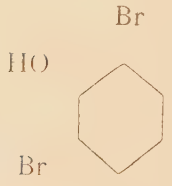
Analysen :

0,2146 g Substanz gaben
0,2892 g CO_2
0,0543 g H_2O.

0,1864 g Substanz gaben
0,1801 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden :
$C_{10}H_8Br_2O_4$ Mono-	$C_{12}H_{10}Br_2O_4$ Diacetylverbdg.	
34,09 % C	36,54 % C	36,75 % C
2,27 % H	2,53 % H	2,81 % H
45,45 % Br	40,60 % Br	41,20 % Br.

Dibromdioxybenzoesäure,



10 g Diacetyldibromresacetophenon wurden in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid — ebenfalls in Eisessig gelöst — versetzt. Man kocht das Gemisch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Sandbad unter Rückfluß, bis die Flüssigkeit grün geworden ist, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und extrahiert mit Äther. Der anfangs syrupartige Ätherrückstand erstarrte nach längerem Stehen zu einer festen Masse. Zur Entfernung vorhandenen Chromoxyds wurde das vorhandene Reaktionsprodukt in verdünnter Natriumcarbonatlösung gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure wieder abgeschieden. Aus Wasser krystallisiert die Säure in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 214°.

Analysen :

0,2745 g Substanz gaben
0,2685 g CO_2
0,0393 g H_2O

0,2156 g Substanz gaben
0,2582 g AgBr

Berechnet für $C_7H_4Br_2O_4$:	Gefunden:
26,92 % C	26,67 % C
1,28 % H	1,58 % H
51,28 % Br	51,09 % Br

Der entstandenen Carbonsäure kommt die obige Struktur zu; sie ist durch Oxydation der Seitenkette des Diacetyldibromresacetophenons zur Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Acetylgruppen entstanden und identisch mit der von Zehenter [1] und Richard Meyer und Conzetti [2] durch Bromieren von β-Resorcylsäure erhaltenen Dibromdioxybenzoesäure, welche hinsichtlich ihrer Konstitution als 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure erkannt worden ist.

Um die Identität der von mir erhaltenen Säure mit der von Meyer und Conzetti dargestellten außer Zweifel zu stellen, wurde die 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure zum direkten Vergleich wie folgt hergestellt:

20 g rohes Resorcin wurden nach der Vorschrift von Bistrzycki und v. Kostanecki [3] mit 100 g Kaliumbicarbonat und 200 g Wasser während 1 ½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und rasch aufgekocht. Die Säure wurde mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelt, letztere abgehoben,

[1] Monatsh. f. Chemie **2**, 475.
[2] Ber. **32**, 2106.
[3] Ber. **18**, 1984.

mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Die erhaltene Dioxybenzoesäure krystallisiert aus Wasser mit $^1/_2$ Molekül H_2O und schmilzt bei 204-206°.

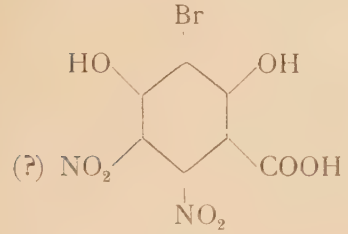
Zwecks Bromierung versetzt man die Dioxybenzoesäure (1 Molekül), in Äther gelöst, allmählich mit Brom (3 Moleküle) und verdampft den Äther. Das sich gleichzeitig in geringer Menge event. bildende Tribromresorcin wurde durch Digerieren mit Benzol der Krystallmasse entzogen und das Ungelöste aus Wasser umkrystallisiert.

Man erhält so glänzende Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Schmelzpunkt 214°.

Die auf diesem Wege dargestellte Säure zeigt völlige Übereinstimmung mit dem von mir aus dem Diacetyldibromresacetophenon durch Oxydation mittelst Chromsäureanhydrids gewonnenen Produkt.

Es ist hierdurch — wie auch schon oben durch die Kondensation mit Aldehyden — erwiesen, daß beide Bromatome des Dibromresacetophenons nicht in die $COCH_3$-Gruppe eingetreten sind, wie dies bekanntlich beim Acetophenon stattfindet. Ferner ist der Beweis geführt, daß die beiden Bromatome in der Metastellung zur Seitenkette und neben den beiden OH-Gruppen stehen.

Dinitrobromdioxybenzoesäure,



Man trägt 10 g Dibromresacetophenon in die dreifache Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) ein, schüttelt gut um und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad. Allmählich geht alles in Lösung; man setzt das Erwärmen solange fort, bis die Oxydation vollendet ist und die gebildete Säure sich auf dem Boden des Kolbens ausscheidet. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, saugt ab, trennt die rohe Säure von etwa gebildetem Dinitrobromresacetophenon, indem man sie in verdünnter Sodalösung löst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure wieder ausfällt.

Die Salpetersäure wirkt sowohl nitrierend wie oxydierend ein, und es resultiert eine Säure, welche als Dinitrobromdioxybenzoesäure charakterisiert wurde.

Entsprechend ihrer Säurenatur ist die Verbindung in verdünnter Natriumbicarbonatlösung mit gelber Farbe löslich.

Sie krystallisiert aus heißem Wasser in gelben, schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 187° und ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Toluol, Xylol, Aceton, dagegen unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus 10 g Dibromresacetophenon wurden 5 g Säure erhalten.

Analysen :

0,2017 g Substanz gaben
0,1940 g CO_2
0,0240 g H_2O

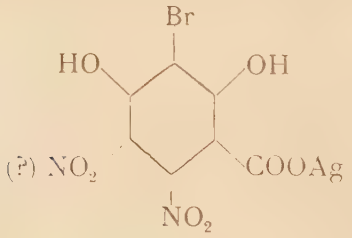
0,2088 g Substanz lieferten
16,2 ccm N bei 19° und
755 mm B.

0,1597 g Substanz gaben
0,0937 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_3N_2BrO_8$:	Gefunden :
26,00 % C	26,23 % C
0,92 % H	1,32 % H
8,66 % N	8,85 % N
24,76 % Br	24,98 % Br

Die Säure färbt Wolle und Seide mit intensiv gelber Farbe an.

Silbersalz der Dinitrobromdioxybenzoesäure,



Die Säure wurde in heißem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, der Überschuß an letzterem

durch Kochen vertrieben und die Lösung nach dem Erkalten mit Silbernitratlösung versetzt.

Es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der nach längerem Absitzenlassen im Dunkeln abfiltriert und solange tüchtig ausgewaschen wurde, bis im Waschwasser die Reaktion auf Silber versagte. Dann wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im braunen Vacuumexsiccator [1] bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Sowohl beim Stehen am Tageslicht wie beim Trocknen in der Wärme nahm das Salz eine schmutzig braune Farbe an, und es trat Zersetzung ein.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech trat Verpuffung ein; gleichwie den Salzen der Pikrinsäure ist auch denjenigen der Dinitrobromdioxybenzoesäure ein ungleich höheres Explosionsvermögen wie den freien Säuren eigen.

Analyse:

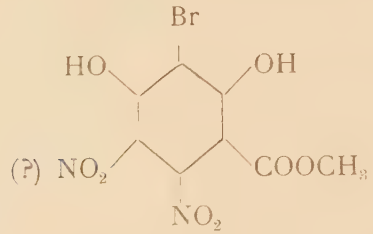
0,1478 g Substanz lieferten
0,0625 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_2N_2BrAgO_8$:	Gefunden;
25,02 % Ag	24,24 % Ag.

Der erheblich von der Theorie abweichende gefundene Wert für das Silber dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Salz wegen seiner leichten Zersetzbarkeit als nicht umkrystallisiertes Rohprodukt zur Analyse verwendet werden mußte.

[1] Ber. **21**, 2529.

Dinitrobromdioxybenzoesäuremethylester,



Die Versuche, diesen Ester durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf die absolut methylalkoholische Lösung der freien Säure zu erhalten, fielen negativ aus ; selbst durch vielstündiges Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung der wieder erkalteten Lösung ließ sich eine Veresterung nicht erzielen. Nach dem Eingießen der mit HCl-Gas gesättigten Lösung in Wasser wurde die Säure regelmäßig unverändert wieder gewonnen.

Dieses Ergebnis bildete eine Bestätigung der von Victor Meyer[1] und seinen Schülern bei der Esterbildung aromatischer Säuren beobachteten Tatsache, daß in Fällen, wo die der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt worden sind, eine Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäure negativ verläuft.

Auch bei der Dinitrobromdioxybenzoesäure wird das Carboxyl durch orthoständige Hydroxyl- bezw. Nitrogruppen infolge ihrer « Raumerfüllung » derart behindert, daß methylalkoholische Salzsäure nicht esterifizierend wirkt.

[1] Ber. **27,** 510, 1580 ; **28,** 182, 1254, 2773, 3197 ; **29,** 831.

Zum Ziel indessen führte die in solchen Fällen stets mit Erfolg anzuwendende Methode, welche auf der Einwirkung des entsprechenden Alkyljodides auf das Silbersalz beruht.

3 g Silbersalz wurden in Äther suspendiert und mit mehr als der berechneten Menge Methyljodid, das vor dem Gebrauch zwecks Entfernung von freiem Jod mit Quecksilber tüchtig durchgeschüttelt worden war, versetzt.

Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad trat Zersetzung des Silbersalzes unter Abscheidung von Jodsilber ein; das Gemisch wurde mehrmals gut umgeschüttelt und die ätherische Lösung abgehoben. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuumexsiccator hinterbleibt eine gelbbraune Krystallmasse.

Aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert, wurde der neue Dinitrobromdioxybenzoesäuremethylester in weißen Nadeln erhalten, die bei 100° schmelzen.

Analyse:

0,2409 g Substanz lieferten
0,1326 g AgBr

Berechnet für $C_8H_5N_2BrO_8$:	Gefunden:
23,73 % Br	23,48 % Br.

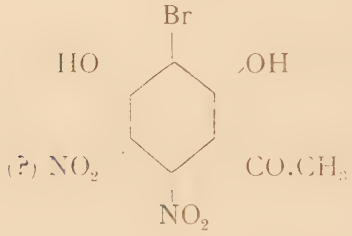
Wegen Mangels an Substanz mußte ich mich auf die Brombestimmung beschränken.

Der Körper ist unlöslich in Sodalösung, ein Beweis, daß die Carboxylgruppe und nicht etwa eine

der ebenfalls relativ stark sauren OH-Gruppen esterifiziert worden ist.

In den üblichen Lösungsmitteln ist der Methylester leicht löslich.

Dinitrobromresacetophenon,



Trug man während der Einwirkung der Salpetersäure auf das Dibromresacetophenon für geeignete Kühlung Sorge, so traten wie bei der Dinitrobromdioxybenzoesäure zwei Nitrogruppen in den Kern, während die Seitenkette unverändert blieb. Am besten arbeitet man folgendermaßen :

Man trägt in abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 (3-fache Menge) allmählich kleine Portionen des Dibromresacetophenons ein und überläßt das Gemisch unter Eiskühlung sich selbst. Nach kurzer Zeit löst sich das Keton, und das Dinitrobromresacetophenon scheidet sich als hellgelbe Krystallmasse ab, die, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148° liefert. Aus 10 g Dibromresacetophenon erhält man 4,5 g Dinitrobromresacetophenon.

Analysen :

0,1965 g Substanz gaben
0,2149 g CO_2
0,0335 g H_2O

0,1933 g Substanz gaben
14,8 ccm N bei
19,5° und 751 mm B.

Berechnet für $C_8H_5N_2BrO_7$:	Gefunden :
29,90 % C	29,82 % C
1,55 % H	1,89 % H
8,72 % N	8,68 % N
24,92 % Br	24,54 % Br.

Das Dinitrobromresacetophenon ist löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol, Xylol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol, Sodalösung.

Kaliumsalz des Dinitrobromresacetophenons: 3 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und tropfenweise mit der einem Molekül entsprechenden Menge KOH-Lösung versetzt. War die Lösung nicht zu verdünnt, so erstarrte sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der, aus Wasser umkrystallisiert, goldgelbe Nadeln von prächtigem Glanz lieferte.

Der Analyse zufolge ist nur eine Hydroxylgruppe in Reaktion getreten, wie zu erwarten war :

0,1511 g Substanz gaben
0,0383 K_2SO_4

Berechnet für $C_8H_5N_2BrO_7K$:	Gefunden :
10,83 % K	11,25 % K.

Natriumsalz des Dinitrobromresacetophenons: Zu der alkoholischen Lösung des Ketons wurde die molekulare Menge von Natronlauge tropfenweise gegeben und die Lösung auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man zu Aggregaten vereinigte Nadeln, die, aus Wasser umkrystallisiert, goldgelbe Farbe besitzen.

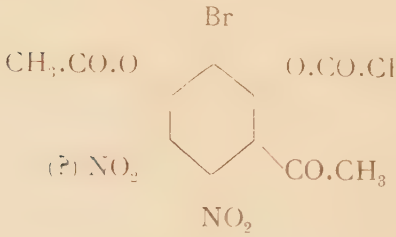
Die Natriumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1919 g Substanz lieferten
0,0408 g Na_2SO_4

Berechnet für $C_8H_5N_2BrO_7Na$:	Gefunden:
6,68 % Na	6,87 % Na

Das Natriumsalz krystallisiert ebenso wie die Kaliumverbindung wasserfrei.

Dinitrobromdiacetylresacetophenon,



Ein inniges Gemisch von 5 g Dinitrobromresacetophenon und 5 g frisch entwässertem essigsaurem Natron wurde mit Essigsäureanhydrid durch-

feuchtet und kurze Zeit aufgekocht. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem gelben Krystallbrei, der sich aus Alkohol umkrystallieren ließ und weiße, glänzende Nadeln lieferte, die bei 177° schmelzen.

Den Analysen zufolge hatten beide Hydroxylgruppen an der Reaktion teilgenommen:

0,1912 g Substanz gaben
0,2497 g CO_2 und
0,0475 g H_2O

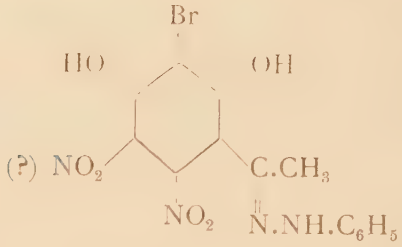
0,1912 g Substanz lieferten
11,7 ccm N bei
18° und 754,3 mm B

0,1554 g Substanz gaben
0,0743 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{10}H_7N_2BrO_8$: Mono-	$C_{12}H_9N_2BrO_9$: Diacetylverbdg.	
33,05 % C	35,55 % C	35,63 % C
1,92 % H	2,22 % H	2,76 % H
7,71 % N	6,91 % N	6,62 % N
22,03 % Br	19,75 % Br	20,39 % Br.

Außer in Wasser, Ligroin, Äther ist das Produkt in den üblichen Lösungsmitteln löslich.

Phenylhydrazon des Dinitrobromresacetophenons,



Daß bei der Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das Dibromresacetophenon die Seitenkette tatsächlich keine Oxydation zur Carboxylgruppe erfuhr, bewies außer den analytischen Belegen die glatte Bildung des Phenylhydrazons.

Zu einer alkoholischen Lösung des Dinitrobromresacetophenons wurde die molekulare Menge Phenylhydrazin gegeben; sofort schied sich das Phenylhydrazon in Krystallen aus. Aus Alkohol resultieren prächtige, rote Nadeln von hohem Glanz, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

Analysen:

0,1440 g Substanz gaben
15,6 ccm N bei
18° und 761 mm B

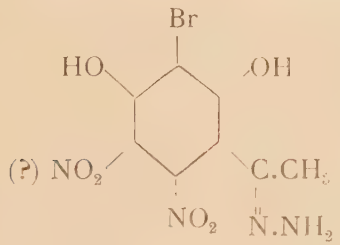
0,1573 g Substanz gaben
0,6588 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4BrO_7$:	Gefunden:
12,38 % N	12,60 % N
17,69 % Br	17,86 % Br.

Die ungemein glatte Bildung des Phenylhydrazons verdient besonders hervorgehoben zu werden; eine stereochemische Behinderung trat trotz der durch Radikale ersetzten benachbarten H-Atome nicht ein [1].

Das Produkt ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Toluol, Xylol, Äther, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Ligroin und Benzol.

Dinitrobromresacetophenonhydrazon,



Zu einer alkoholischen Lösung von Dinitrobromresacetophenon wurde die molekulare Menge 50 %iger Hydrazinlösung gegeben; sofort schied sich eine dunkelbraune Krystallmasse ab. Sie wurde nach einiger Zeit abgesaugt, auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schokoladebraune glänzende Nadeln.

Die Stickstoffbestimmung gab einen auf das Dinitrobromresacetophenonhydrazon stimmenden Wert:

Analyse:

0,1624 g Substanz gaben
23,8 ccm N bei
18° und 760 mm B.

[1] Ber. **28,** 3209; **29,** 830 und 836.

Berechnet für $C_8H_7N_4BrO_6$:	Gefunden :
16,71 % N	16,95 % N

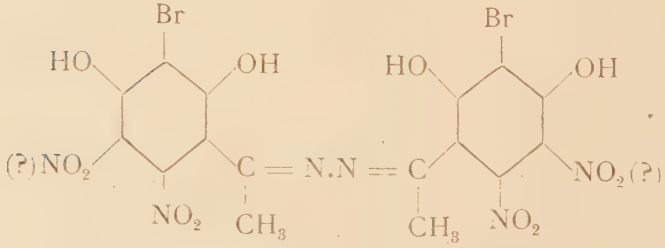
Auch hier ging die Bildung des Hydrazons leicht von statten ; eine stereochemische Beeinflussung fand nicht statt.

Das Hydrazon ist löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, wenig löslich in Toluol und unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroin und Äther.

Erhitzt man das Hydrazon im Schmelzpunktröhrchen auf 158°, so nehmen die bräunlichen Krystalle eine hellgelbe Farbe an, und bei 161° tritt Zersetzung ein.

Analog wie bei dem Resacetophenonhydrazon und dem Dibromresacetophenonhydrazon findet auch bei dem Dinitrobromresacetophenonhydrazon unter dem Einfluß höherer Temperaturen eine Umwandlung in das

Dinitrobromdioxybenzalmethylazin,



unter Hydrazinabspaltung statt.

Als Analysensubstanz verwendete ich das Umwandlungsprodukt, welches ich beim Behandeln des

Dinitrobromresacetophenonhydrazons mit Eisessig erhielt. In kurzer Zeit fiel aus der siedenden Flüssigkeit das Dinitrobromdioxybenzalmethylazin als gelbe Krystallmasse aus, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bei etwa 320° schmilzt.

Auch beim Kochen des Dinitrobromresacetophenonhydrazons mit Alkohol läßt sich binnen weniger Minuten seine Umwandlung in das Azin bewerkstelligen.

Analysen:

0,1786 g Substanz gaben
0,2005 g CO_2
0,0364 g H_2O

0,1065 g Substanz gaben bei
19° C und 746 mm B 11,85 ccm N

0,1459 g Substanz gaben
0,0876 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_6Br_2O_{12}$:	Gefunden:
30,09 % C	30,61 % C
1,56 % H	2,26 % H
13,16 % N	12,55 % N
25,07 % Br	25,61 % Br.

Außer in Alkohol, Äther und Ligroin ist der Körper in den üblichen Lösungsmitteln löslich.

Lebenslauf.

Am 21. Juni 1881 wurde ich, Hermann Willy Dahse, zu Berlin als Sohn des städtischen Kontrolleurs Wilhelm Dahse und seiner Ehefrau Karoline, geb. Behrendt, geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine wissenschaftliche Vorbildung erhielt ich auf dem Humboldt-Gymnasium zu Berlin.

Von Oktober 1900 bis Ostern 1908 lag ich naturwissenschaftlichen Studien an der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität und der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ob; an letzterer legte ich am 19. Juli 1905 das chemische Verbandsexamen ab. Ostern 1908 wandte ich mich nach Freiburg in der Schweiz, wo ich nach weiterem einsemestrigem Studium an der dortigen Universität am 17. Juli 1908 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.